

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(11) Patent Application Announcement

S61-91042

(12) PATENT APPLICATION DISCLOSURE BULLETIN (A)

(51) Int. Cl. ⁴	Identification Code	JPO File Numbers	(43) Date Disclosed: May 9, 1986
C 03 C	17/245	A-8017-4G	
	15/00	8017-4G	
C 23 C	14/08	7537-4K	

Request for Examination: Not yet requested
Number of Invention: 2

(Total: 5 pages)

(54) Title of the Invention: ANTI-FOGGING GLASS AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(21) Patent Application No.: S59-211021

(22) Patent Application Date: October 8, 1984

(72) Inventor: Shoji Yokoishi
Toyota Motor Corp.
1 Toyota-cho
Toyoda-shi
(71) Applicant: Toyota Motor Corp.
1 Toyota-cho
Toyoda-shi
(74) Agent: Yumi Utena, Patent Attorney

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

ANTI-FOGGING GLASS AND
MANUFACTURING METHOD
THEREOF

2. Claims

(1) An anti-fogging glass characterized by the fact that a thin film of an inorganic oxide such as silica, titania and the like is applied so as to form fine irregularity to the glass surface having a specific thickness.

(2) A manufacturing method of anti-fogging glass characterized by the fact that a thin film of an inorganic oxide such as silica, titania and the like is applied to the glass surface by sputtering, having a specific thickness, followed by chemically etching

the surface of said film with a corrosive agent such as hydrogen fluoride under specific condition.

3. Detailed Explanation of the Invention
(Industrial Field of Application)

This invention relates to an anti-fogging glass to be used with vehicles and the like and the manufacturing method thereof.

(Prior Art)

Due to the fact that, during rainy weather or in winter, rain droplets attach to the windscreen glass and the rear-view mirror glass to be used with vehicles and the like, and that water droplets form on the windscreen glass and the rear-view mirror glass caused by the moisture release of the passengers, causing the fogging of the

windscreen glass and the rear-view mirror glass, the see-through clarity for the driver drops, which can then interfere with the driving. In order to prevent such fogging of the windscreen glass and the rear-view mirror glass, for instance, a hydrophilic surface active agent was sprayed or coated onto the surface of the windscreen glass and the rear-view mirror glass in the past.

(Problems that the Invention is to Solve)

Nevertheless, the anti-fogging products, as using the above-mentioned methods, lack in durability, and have the problem that the anti-fogging effect does not last long. Also, although there is another method of attaching a transparent plastic sheet that contains a hydrophilic group that is formed with cellulose ester, it is scratch-prone due to the fact that such sheet is soft, lacking in scratch resistance, and is difficult to apply to the windscreen glass and the rear-view mirror glass for vehicles.

This invention is intended to solve the problems in the above mentioned prior art, and its objective is to present an anti-fogging windscreen glass and rear-view mirror glass and the manufacturing thereof that are fog-resistant in the rainy weather and winter, and has sufficient practical durability.

(Means for Solving the Problems)

Thus, the anti-fogging windscreen glass and rear-view mirror glass in this invention are characterized by the fact that a thin film of an inorganic oxide such as silica, titania and the like is applied so as to form fine irregularity to the glass surface having a specific thickness.

The glass used in this invention can be used for normal windscreen glass and rear-view mirror glass. A thin film is formed onto the surface of this glass from an inorganic oxide, such as above-mentioned silica (SiO_2), titania (TiO_2), and others such as alumina (Al_2O_3), indium oxide (In_2O_3 ; Sn dope) by sputtering. The preferred thickness of the film varies on the types of the inorganic oxide, but 4000~6000Å is appropriate when using silica, for instance.

The durability of the film is insufficient with the film thickness of less than 4000Å, and the effectiveness does not improve by exceeding 6000Å, on the other hand. With sputtering, it is preferable to conduct it at the glass plate temperature of 500°C and greater when the argon sputter gas pressure is about 7×10^{-3} Torr, and at the glass plate temperature of 150°C and greater when the gas pressure is about 15×10^{-3} Torr.

The film of an inorganic oxide that is formed on the glass surface consists of fine crystal particles. When followed by the chemical etching of the surface of said thin film using a corrosive agent such as hydrogen arsenate alone or in combination with a mixed-acid corrosive agent containing oxidized acids like nitric acid, sulfuric acid and the like, or with salts, the crystal boundary is corroded first due to the fact that it is more corrosion-prone than other sections, forming fine irregularity on the surface. In terms of the corrosion condition, when using a 0.15wt% hydrogen arsenate solution at normal temperature, it is preferable to immerse within this solution for approximately 30 minutes.

It becomes possible from the above operation to obtain an anti-fogging glass with the see-through clarity and sufficient durability.

(Embodiments)

We shall explain this invention in detail using embodiments hereafter. Incidentally, this invention is not limited to the embodiments below.

Embodiment 1: Relationship between the glass plate temperature and argon gas pressure

A windscreen glass plate was inserted into a vacuum container and is decompressed to 10^{-3} Torr. Then argon was introduced as the sputter gas so that the pressure reached 2×10^{-3} , 7×10^{-3} , 15×10^{-3} Torr in each, and a film was formed of SiO_2 by sputtering on the glass surface at an average thickness of approx. 5000Å. In this case, the glass plate temperature was varied at 60°C,

150°C, 300°C each. The glass plate was removed from the vacuum container after the film formation, which then was immersed for 30 minutes in a 0.15wt% hydrogen arsenate solution at normal temperature, corroding the film surface. Next, after the corroded surface was rinsed with distilled water, the glass plate was immersed in warm water at 60°C for a specific length of time, followed by the removal and further rinsing with distilled water. It was then dried.

In regards to each of the above samples, the angle of contact was measured between the distilled water and the SiO₂ film of the process glass, as shown in Figure 1. In the Figure, 1 denotes the glass plate, 2 denotes SiO₂ sputter film, 3 denotes water droplets, and 4 denotes the angle of contact. Also, the results are shown in Table 1.

Table 1

Argon Gas Pressure (Torr)	Glass Plate Temperature (°C)		
	60	150	300
2x10 ⁻³	39	28	25
7x10 ⁻³	35	22	12
15x10 ⁻³	30	16	8

From Table 1, it is clear that the higher the temperature of the glass plate is during the SiO₂ sputter film formation, and also that the higher the argon gas pressure is during the film formation, the lower the angle of contact is versus the water droplets after corrosion, and the easier it gets wet. With those with the angle of contact of 16° or less, the droplets are effectively flat, causing no problem to the visibility.

Incidentally, the unprocessed glass plate showed the angle of contact of 42°, and with the glass plates with the SiO₂ film formed but before being corroded, the angle is 40°. With these glass plates, the water droplets on the surface apparently function as lenses, compromising the visibility. In addition, when the glass is used for the windscreen glass for vehicles, while the normal glass fogs up when it comes to fogging of the interior side due to the body perspiration and the like, the processed glass plate of this

invention with the angle of contact of 16° or less merely becomes wet, lacking the formation of small water droplets and the fogging up thereby.

We shall explain the anti-fogging phenomenon in this invention as follows.

The SiO₂ sputter film 2 has a virtually vertical column structure on the surface of the glass plate 1 that is normally the base plate, as shown in Figure 2. When the SiO₂ sputter film 2 of the above-mentioned structure is corroded under a specific condition within a corrosive agent such as the HF solution, the corrosion of the crystal boundary, that is, in between the columns of the column-like crystal particles, advances ahead of others, as shown in Figure 3. The surface before corrosion 5 transforms to the surface after corrosion 6, forming irregularity to the corroded surface. It is believed that the wettability is the result of the formation of this fine irregularity. Thus, this phenomenon is the same as the ground glass, which has good wettability and whose surface does not attract water droplets.

Also, we can explain the difference in the angles of contact due to the sputtering condition as follows.

When the temperature of the glass plate rises, the structure of the sputter film 2 is such that the thickness of the column-like crystals, that is, the size of the crystal particles, increases, and the irregularity caused by the corrosion becomes rough, as shown in Figure 2. When the argon gas pressure increases, the same phenomenon also occurs.

Where the temperature of the glass plate is low, or where the argon gas pressure is low, extremely small column-like crystals form. Following the corrosion, extremely fine irregularity is formed on the surface of the SiO₂ sputter film 2, and it is believed that the effectiveness against wetness ceases to appear because of this.

What is judged to have the see-through clarity effect is one with an angle of contact of 16° or less. In order to obtain such condition, it is ideal to have, as the conditions for the SiO₂ sputter film formation, the glass plate temperature of

150°C and higher when the argon gas pressure is 15×10^{-3} Torr, and the glass plate temperature of 300°C and higher when the argon gas pressure is 7×10^{-3} Torr.

Embodiment 2: Relationship among concentration of hydrogen arsenate, length of immersion, angle of contact, and fogging value

SiO_2 was formed into a film of a 5000Å thickness by sputtering onto a glass plate at the argon gas pressure of 15×10^{-3} Torr and the glass plate temperature of 500°C. A corrosion test followed by varying the concentration of the hydrogen arsenate solution and length of immersion, measuring the fogging value using a haze meter as standardized by ASTM-D1003-61 as well as measuring the angle of contact with water droplets. There were four measuring points for the fogging value. Incidentally, the fogging value for a normal windscreen glass is approx. 0.15~0.1%. The results are shown in Table 2.

Table 2: Angles of contact (top row: degrees) and fogging value (bottom row: %) under various corrosion conditions

immersion time (minutes) Concentration (wt%)	3	10	30	60
2	15~3 0.2~7	5~3 5~7	3 7~8	3 7~8
0.3	19 0.3	8 1.5~ 2.5	5~7 ~2	5~1 3~4
0.15	35 0.15~ 1	17 0.15~ 0.1	8 0.15~ 0.1	8 0.15~ 0.1
0.01	40 0.15~ 1	40 0.15~ 1	32 0.15~ 0.1	21 0.15~ 0.1

From Table 2, it is clear that the corrosion of the sputter film is rapid when using a 2 wt% hydrogen arsenate solution, and that slight

fogging was visible to the naked eye after approximately 10 minutes. Also, there is a dispersion in the fogging values. Moreover, the entire surface fogged up after an immersion of 30 minutes or longer, taking an appearance of a ground glass. On the contrary, where a 0.3 wt% hydrogen arsenate solution was used, even though the fogging value did not become too high, the stability was lacking in the angle of contact in that water droplets formed in some local spots when the water was sprayed, leading us to believe that the consistency was missing on the processed surface. With the 0.15 wt% concentration of the hydrogen arsenate solution, the angle of contact was 8° in the immersion time of longer than 30 minutes up to 60 minutes, with the fogging value stabilizing at 0.15~0.1%. Also, the finish appeared extremely consistent, and the wet condition of the surface when the water droplets were sprayed was also consistent. In addition, when the concentration of the hydrogen arsenate solution was lowered to 0.01 wt%, it is believed that the corrosion was generally not progressing with the immersion time of less than 30 minutes. Also, the specific effect was not obtainable even with the immersion of 60 minutes, being inferior in terms of productivity.

Thus, as to the corrosion conditions, it is preferable in the light of the property and productivity to immerse for 30 minutes with a 0.15 wt% hydrogen arsenate solution at normal temperature.

Also, as to the corrosive agent, it goes without saying that one may use a mixed-acid corrosive agent containing oxidized acids like nitric acid, sulfuric acid and the like, or salts, other than hydrogen arsenate.

Embodiment 3: Manufacture of anti-fogging windscreen glass using various inorganic oxides

Using TiO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 (Sn dope) instead of SiO_2 , conducting the same experiment as in Embodiments 1 and 2, it became possible to obtain an anti-fogging windscreen glass

with the improved wettability generally equivalent to SiO_2 .

Embodiment 4: Relationship between thickness of SiO_2 sputter film and fogging value

With the film thickness of SiO_2 being varied in the same method as in Embodiment 1, and an anti-fogging windscreen glass was manufactured, and a taper abrasion test was conducted according to JISR3212. Figure 4 shows the relationship between the film thickness before and after the corrosion and the fogging value. As it is obvious from the Figure, the fogging value was under +2% of the standard before the corrosion, but the one with the film thickness below 4000Å showed the fogging value of 3~5%, showing poor scratch resistance. Also, even when the film thickness was great, the effect did not change. Therefore, the preferred film thickness of SiO_2 is 4000 Å~6000Å.

(Effects of the Invention)

As seen above, because the anti-fogging glass of this invention is one whose surface is coated with a thin film that consists of an aggregate of crystal particles of an inorganic oxide having a specific thickness while at the same time having fine irregularity on the surface, it is superior in wettability, and has become ideal for the vehicle windscreen glass and rear-view mirror glass. Thus, even when water was sprayed to the surface of the anti-fogging glass of this invention, no droplets formed, leading to a significant improvement in the see-through clarity versus unprocessed glass.

In addition, in contrast to the products of the past that had the glass surface coated with an anti-fogging agent or a hydrophilic plastic sheet attached, the product of this invention is superior in durability because of the fact that it has a hardened inorganic oxide thin film on the glass surface. For instance, the anti-fogging effect is maintained even after 3,000 hours of the windscreen wiper use.

Also, due to the fact that a thin film of an inorganic oxide is formed on the glass surface by sputtering, the manufacturing method of the anti-fogging glass of this invention is simple and quick. Also, it is possible to variously combine different types of inorganic oxides, and to easily vary the property of the thin film by choosing a condition. In addition, because the irregularity is formed by chemically etching the surface of the thin film, various acids, salts, and combinations thereof can be used as a corrosive agent, allowing for the choice of corrosion condition and for the easy obtainment of an anti-fogging glass with a desired property.

Because this invention is intended to present an anti-fogging glass that resists fogging in rainy weather and in winter, with sufficient practical durability, it not only improves the driving visibility and safety when applied as a vehicle product, but also it adds to the product value of the vehicle. Also, it can be widely used in other fields where good visibility is needed, producing various effects as a special glass material.

4. Brief Explanation of the Drawings

Figure 1 is a cross-section of a drawing showing the angle of contact between the SiO_2 sputter film and water droplets on its surface.

Figure 2 is a drawing showing the structure of the SiO_2 sputter film formed on the surface of a glass plate.

Figure 3 is a drawing showing the shape transformation of the surface of the SiO_2 sputter film before and after chemical etching.

Figure 4 is a diagram showing the relationship between the film thickness of the SiO_2 sputter film and fogging value.

In the Figures:

- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| 1 – Glass plate | 2 – SiO_2 sputter film |
| 3 – Water droplets | 4 – Angle of contact |
| 5 – Surface before corrosion | |
| 6 – Surface after corrosion | |

Patent Applicant: Toyota Motor Corp.

Agent: Yumi Utena, Patent Attorney (and
one other)

Figure 1

2 SiO₂ sputter film
1 Glass plate

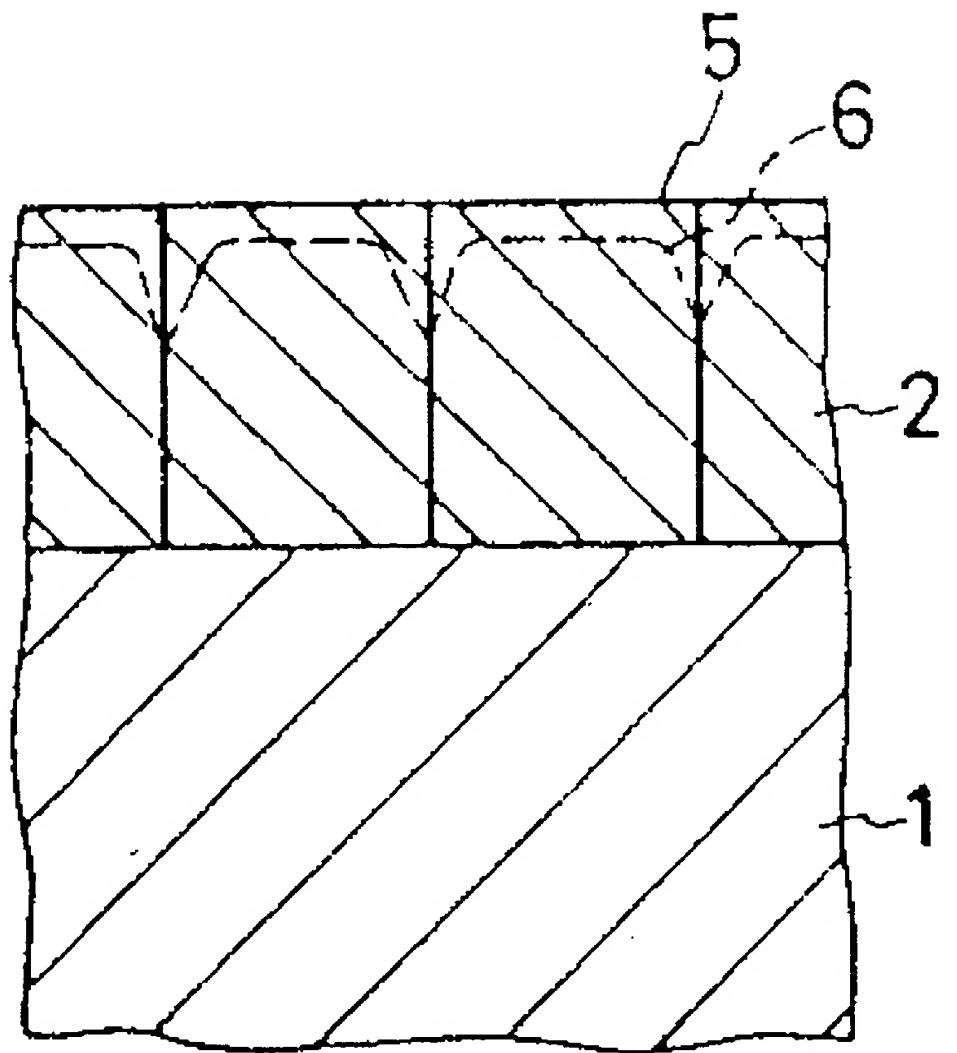
Figure 2

Figure 3

Figure 4

(vertical axis) Fogging value
(horizontal axis) SiO₂ film thickness

O...before corrosion
_...after corrosion



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-91042

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月9日

C 03 C 17/245

A-8017-4G

15/00

8017-4G

C 23 C 14/08

7537-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 防曇ガラス及びその製造方法

⑯ 特 願 昭59-211021

⑰ 出 願 昭59(1984)10月8日

⑱ 発 明 者 横 石 章 司 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 豊田市トヨタ町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 専 優 美 外1名

明 細 書

1 発明の名称

防曇ガラス及びその製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) ガラス表面上に所定の厚さで表面に微細な凹凸を有するシリカ、チタニア等の無機酸化物の薄膜を形成したことを特徴とする防曇ガラス。
- (2) ガラス表面上に所定の厚さでシリカ、チタニア等の無機酸化物の薄膜をスパッタリングにより形成し、次いで該薄膜の表面を弗化水素酸等の腐蝕剤を用いて所定条件で化学腐蝕することを特徴とする防曇ガラスの製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は車輛用等に使用される防曇ガラス及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

雨天の際又は冬季などには、車輛用等に使用されるウインドガラス及びミラーガラス上に雨

滴が付着したり、乗車している人が放出する水分による水滴が形成されてウインドガラス及びミラーガラスが曇るため、それを通しての運転者の視認性が低下し運転の妨害となる場合がある。このようなウインドガラス及びミラーガラスの曇りを防ぐため、従来は例えば親水性の界面活性剤をスプレーでウインドガラス及びミラーガラス上に吹き付けたり、又は塗り込む方法が用いられていた。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記方法を用いた防曇処理品は耐久性に乏しく、その防曇効果が長時間持続しないという欠点がある。又、外に例えばセルロース系エステルからなる親水基を有する透明なプラスチックシートをウインドガラス及びミラーガラス上に貼る方法があるが、このようなシートは軟かいたため耐擦傷性に劣り、車輛用のウインドガラス及びミラーガラスに用いることは困難である。

本発明は上記従来技術における問題点を解決

するためのものであり、その目的とするところは雨天や冬季にも曇り難く又実用上十分な耐久性を有する防曇ウインドガラス及びミラーガラス及びこれらの製造方法を提供することにある。(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明の防曇ウインドガラス及びミラーガラスは、ガラス表面上に所定の厚さで表面に微細な凹凸を有するシリカ、チタニア等の無機酸化物の薄膜を形成したことを特徴とする。

本発明に用いるガラスは通常のウインドガラス及びミラーガラスを使用することができる。このガラス表面上に無機酸化物例えば上記シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)の外にアルミナ(Al_2O_3)、酸化インジウム(In_2O_3 ; Snドープ)等をスパッタリングにより薄膜状に形成する。好ましい膜厚は無機酸化物の種類により異なるが、例えばシリカを用いた場合は4000~6000Å程度とするとよい。膜厚が4000Å未満では薄膜が耐久性に乏しく、逆に6000Åを超えても効果は変わらない。スパッタリングは例えばア

ルゴンスパッタガス圧力が 7×10^{-3} Torr程度の場合にはガラス板温度を300℃以上、又、ガス圧力が 15×10^{-3} Torr程度の場合にはガラス板温度を150℃以上として行うのが好ましい。

スパッタリングによりガラス板上に形成される無機酸化物の薄膜は微細な結晶粒子よりなり、次いで該薄膜の表面を腐蝕剤例えば弗化水素酸単独又はこれに硝酸、硫酸等の酸化性の酸や塩類を加えた混酸腐蝕液を用いて化学腐蝕すると結晶粒界が他の部分よりもより腐蝕されやすいため優先的に腐蝕されて表面に微細な凹凸が形成される。腐蝕条件としては例えば常温で0.15重量%の弗化水素酸溶液を用いる場合には、この溶液中に30分程度浸漬するのが好ましい。

上記操作により透明な外観を有し且つ十分な耐久性を有する防曇ガラスが得られる。

(実施例)

以下の実施例において本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

実施例1：スパッタリングにおけるガラス板温度とアルゴンガス圧力との関係

ウインドガラス板を真空槽に入れ、 10^{-3} Torrまで減圧した後スパッタガスとしてアルゴンを圧力が各々 2×10^{-3} , 7×10^{-3} , 15×10^{-3} Torrとなるまで導入し、 SiO_2 をガラス板上に平均膜厚約5000Åでスパッタ成膜した。この際、ガラス板の温度は各々60°, 150°, 300℃と変化させた。成膜後ガラス板を真空槽より取り出し、常温で0.15重量%の弗化水素酸水溶液に30分間浸漬し、成膜した面を腐蝕した。次いで腐蝕した面を蒸留水で洗浄後、ガラス板を60℃の温水中に所定時間浸漬し、引き上げた後更に蒸留水で洗浄して乾燥させた。

上記の各サンプルについて、第1図に示すように蒸留水と処理ガラスの SiO_2 成膜面との間の接触角を測定した。図中、1はガラス板、2は SiO_2 スパッタ膜、3は水滴、4は接触角を示す。又、結果を第1表に示す。

第1表：各種処理ガラス板と水との接触角(度)

アルゴンガス 圧力(Torr)	ガラス板温度(℃)		
	60	150	300
2×10^{-3}	39	28	25
7×10^{-3}	35	22	12
15×10^{-3}	30	16	8

第1表の結果より、 SiO_2 のスパッタ成膜中のガラス板温度が高い方が、又、成膜中のアルゴンガス圧力の高い方が腐食後の水滴との接触角が小さく、よく濡れることが判る。接触角16°以下のものは実質上滴状ではなく平らで、視認性については特に問題がない。

ちなみに、未処理のガラス板では接触角42°であり、又、腐蝕前の SiO_2 成膜済のガラス板では40°である。これらのガラス板では表面に付着した水滴が外観上は小さなレンズの働きをするため視認性が劣る。更にウインドガラスとして車輛に使用した場合、人体の発汗等による車室側の曇りについても、通常のガラス板では

白く曇るのに対し、接触角 16° 以下の本発明の処理ガラス板では濡れるのみで小液滴を形成しないため白く曇ることがない。

以上の本発明における防曇化の現象は次のように説明できる。

SiO_2 スパッタ膜 2 は第 2 図に示すように、通常基板のガラス板 1 の表面にほぼ垂直な柱状の構造を有する。上記構造を有する SiO_2 スパッタ膜 2 を所定条件で HF 溶液等の腐蝕剤で腐蝕すると第 3 図に示すように柱状結晶粒子の柱と柱との間の界面即ち粒界の腐蝕が優先して進行し、腐蝕前の表面 5 が腐蝕後の表面 6 へと変形して腐蝕表面に凹部を生ずる。この微細な凹部の形成により水によく濡れるようになると考えられる。すなわち、この現象はすりガラスが水によく濡れ、表面に水滴を生じないのと同じである。

又、スパッタ条件により接触角が異なるのは次の様に説明できる。

ガラス板の温度が上昇すると第 2 図に示す

厚さでスパッタ成膜し、弗化水素酸水溶液濃度及び浸漬時間を変えて腐蝕試験を行ない、水滴との接触角を測定するとともに ASTM-D1003-61 に規定されたヘーズメータを用いて曇価を調べた。曇価測定における測定点は 4 点とした。なお、通常のウインドガラスの曇価は 0.15~0.1 程度である。結果を第 2 表に示す。

第 2 表：各種腐蝕条件に於ける接触角（上段，度）と曇価（下段， $\%$ ）

浸漬時間 濃度（分） （重量 $\%$ ）	3	10	30	60
2	15~3 0.2~7	5~3 5~7	3 7~8	3 7~8
0.3	19 0.3	8 1.5~2.5	5~7 ~2	5~1 3~4
0.15	35 0.15~1	17 0.15~0.1	8 0.15~0.1	8 0.15~0.1
0.01	40 0.15~1	40 0.15~0.1	32 0.15~0.1	21 0.15~0.1

第 2 表より、2 重量 $\%$ 弗化水素酸水溶液を用

SiO_2 スパッタ膜 2 の構造は、柱状結晶の太さ即ち結晶粒子の大きさが増し、腐蝕によって形成される凹凸が粗くなる。又、アルゴンガス圧力が高くなっても同様な現象が起る。

ガラス板温度が低く、又アルゴンガス圧力が低い場合には極めて微小の柱状結晶が生成し、腐蝕後 SiO_2 スパッタ膜 2 の表面に極めて微細な凹凸が形成されるため水濡れに対して効果を示さなくなると考えられる。

外観上効果を有すると判定されるのは接触角 16° 以下であり、このような状態を得るには本実施例における腐蝕条件のもとでは、アルゴンガス圧力 15×10^{-3} Torr のときはガラス板温度 150°C 以上、又、アルゴンガス圧力 7×10^{-3} Torr のときはガラス板温度 300°C 以上が SiO_2 スパッタ膜の成膜条件として好適である。

実施例 2：弗化水素酸濃度及び浸漬時間と接触角及び曇価との関係

アルゴンガス圧力 15×10^{-3} Torr、ガラス板温度 300°C でガラス板上に SiO_2 を 5000 \AA の

いた場合にはスパッタ膜の腐蝕が急速で、10 分後には目視で微かに曇ったことが判り、又腐蝕の程度にばらつきがある。又、30 分以上浸漬すると全面が一様に曇り、外観もすりガラス状になる。これに対し、0.3 重量 $\%$ 弗化水素酸水溶液を用いた場合には、曇価はあまり高くはならないが、水を噴霧した場合局所的に水滴状となる等接触角の安定性がなく、処理面の均一性がないと考えられる。弗化水素酸水溶液濃度 0.15 重量 $\%$ では、浸漬時間がほぼ 30 分以降 60 分まで接触角は 8° 、曇価は 0.15~0.1 程度で安定する。又、仕上がりも見掛け上極めて均一で、水滴を噴霧した場合も表面の濡れ状態は均一である。更に弗化水素酸水溶液濃度を 0.01 重量 $\%$ まで低下させた場合、30 分未満の浸漬時間では概ね腐蝕が進行していないと考えられる。又、60 分浸漬しても所定の効果が得られず、生産性の点で劣る。

したがって、腐蝕条件としては、常温の 0.15 重量 $\%$ 弗化水素酸水溶液を用いた場合、30 分

間浸漬するのが特性及び生産性の点で好ましい。

又、腐蝕液としては弗化水素酸の他に、これに硝酸、硫酸等の酸化性の酸又は塩を加えた混酸腐蝕液も用いることができるというまでもない。

実施例3：種々の無機酸化物を用いた防曇ウインドガラスの製造

SiO_2 の代りに TiO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 (Snドーブ) を用いて、実施例1及び実施例2と同様の実験を行った結果、 SiO_2 の場合と同様に濡れ性の向上した防曇ウインドガラスが得られた。

実施例4： SiO_2 スパッタ膜の膜厚と曇価との関係

実施例1と同様の方法で SiO_2 の膜厚を変化させて防曇ウインドガラスを製造し、JISR3212に従ってテーパー摩耗試験を行った。腐蝕前及び腐蝕後の膜厚と曇価との関係を第4図に示す。図から明らかなように、腐蝕前には曇価は規格の+2以下であるが、膜厚4000Å未満のもの

又、本発明の防曇ガラスの製造方法は、ガラス表面上にスパッタリングにより無機酸化物の薄膜を形成するため、簡便迅速であり且つ無機酸化物の種々の組合せが可能であるとともに条件を選択することにより薄膜の性状を容易に変化させることができる。更に、次いで薄膜表面を化学腐蝕することにより凹凸を形成するため、腐蝕剤として種々の酸やこれらと塩類などを組合せて用いることができ、腐蝕条件も選択できるため、所望の特性を有する防曇ガラスを容易に得ることができる。

本発明は雨天や冬季にも曇り難く実用上十分な耐久性を有する防曇ガラスを提供するものであるため、車輦に本発明品を用いた場合は運転時の視認性を向上させ安全性を高めるとともに車輦の商品価値を高めるものとなる。又、他の各種分野においても常に良好な視野を確保したい場合などに広く使用できるものであり、特殊ガラス素材としての種々の効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

のは3～5分の曇価を示し、耐キズ付性に劣ることがわかる。又、反対にあまり膜厚が厚くても効果は変わらない。したがって SiO_2 の膜厚としては4000～6000Å程度が好ましい。

(発明の効果)

上述のように、本発明の防曇ガラスはガラス表面上に所定の厚さの無機酸化物の結晶粒子の集合体よりなる薄膜を有し且つ該薄膜が表面に微細な凹凸を有するものであるため、水濡れ性に優れ車輦用ウインドガラス及びミラーガラスとして好適なものとなった。すなわち、本発明の防曇ガラス表面に水を噴霧しても水滴を生ぜず未処理のガラスに比べて視認性の著しい向上が認められた。

更に、ガラス表面に防曇剤の被膜を形成したり、親水性プラスチックシートを貼付した従来品に比べて、本発明品はガラス表面に硬い無機酸化物の薄膜を形成したものであるため耐久性に優れ例えばワイパー使用3000時間後に於ても防曇効果が持続する。

第1図は SiO_2 スパッタ膜とその表面に付着した水滴との接触角を示す断面図、

第2図はガラス板の表面上に形成された SiO_2 スパッタ膜の構造を示す図、

第3図は SiO_2 スパッタ膜の化学腐蝕前後の表面の形状変化を示す図、

第4図は化学腐蝕前後における SiO_2 スパッタ膜の膜厚と曇価との関係を示す図である。

図中、

- | | |
|--------------|----------------------------|
| 1 ... ガラス板 | 2 ... SiO_2 スパッタ膜 |
| 3 ... 水滴 | 4 ... 接触角 |
| 5 ... 腐蝕前の表面 | 6 ... 腐蝕後の表面 |

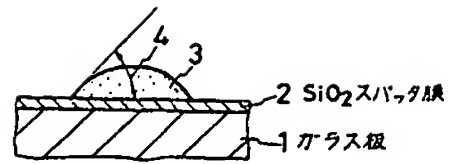
特許出願人 トヨタ自動車株式会社

代理人 井理士 専 優 美

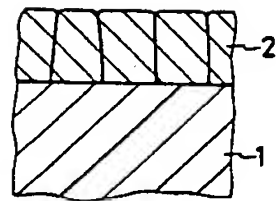
(ほか1名)



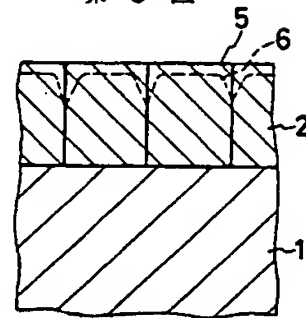
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

